

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
8. März 2001 (08.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/16242 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09D 133/06,  
183/04, 185/00, B05D 7/26

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08032

(22) Internationales Anmeldedatum:  
17. August 2000 (17.08.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 40 857.2 27. August 1999 (27.08.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1,  
48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ARMBRUST,  
Manuela [DE/DE]; Thomas-Mann-Weg 13, 48165

Münster (DE). HINTZE-BRÜNING, Horst [DE/DE];  
Thomas-Mann-Weg 9, 48165 Münster (DE). STÜBBE,  
Wilfried [DE/DE]; Niendamm 6, 48268 Greven (DE).  
BETZ, Peter [DE/DE]; Am Roggenkamp 172, 48165  
Münster (DE). EHLIG, Christel [DE/DE]; Rohrkampstr.  
13, 48165 Münster (DE).

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratin-  
gen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SOL-GEL COATING

(54) Bezeichnung: SOL-GEL-ÜBERZUG

(57) Abstract: The invention relates to a sol-gel coating material, containing (A) an acrylate copolymer solution, consisting of at least one acrylate copolymer (A1), (B) a sol which can be produced by the hydrolysis, condensation and complexing of at least one hydrolysable metal compound (B1) of the formula (I):  $MR_n$ ; wherein the variables and the index have the following meanings: M = aluminium, titanium or zirconium; R = hydrolysable groups, hydroxy groups and non-hydrolysable groups, with the proviso that there should be at least one, preferably two hydrolysable groups; and  $n = 3$  or  $4$ ; by the hydrolysis, condensation and complexing of at least one hydrolysable silane (B2) of the formula (II):  $Si(R^1)_2(R^2)_2$ ; wherein the variables  $R^1$  and  $R^2$  have the following meanings:  $R^1$  = alkyl and/or cycloalkyl radicals and  $R^2$  = alkoxy and/or cycloalkoxy radicals; and by the hydrolysis, condensation and complexing of at least one hydrolysable silane (B3) of the formula (III):  $SiR_4$ ; wherein the variable R has the aforementioned given meaning; with the proviso that the silane (B3) is not a silane (B2) according to the general formula (II); and (C) between 0 and 40 % by weight, in relation to the total quantity of the coating material, of a parent lacquer which can be produced by the hydrolysis and condensation of at least one hydrolysable silane (B3) of general formula (III).

(57) Zusammenfassung: Sol-Gel-Beschichtungsstoff, enthaltend eine Acrylatcopolymerisatlösung (A), enthaltend mindestens ein Acrylatcopolymerisat (A1), ein Sol (B), herstellbar durch Hydrolyse, Kondensation und Komplexierung mindestens einer hydrolysierbaren Metallverbindung (B1) der Formel (I):  $MR_n$ ; worin die Variablen und der Index die folgende Bedeutung haben: M = Aluminium, Titan oder Zirkonium, R = hydrolysierbare Gruppen, Hydroxygruppen und nicht hydrolysierbare Gruppen, mit der Maßgabe, daß mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, hydrolysierbare Gruppe(n) vorhanden ist oder sind, und  $n = 3$  oder  $4$ ; mindestens eines hydrolysierbaren Silans (B2) der Formel (II):  $Si(R^1)_2(R^2)_2$ ; worin die Variablen  $R^1$  und  $R^2$  die folgende Bedeutung haben:  $R^1$  = Alkyl- und/oder Cycloalkylreste und  $R^2$  = Alkoxy- und/oder Cycloalkoxyreste; und mindestens eines hydrolysierbaren Silans (B3) der Formel (III):  $SiR_4$ ; worin die Variable R die vorstehend angegebene Bedeutung hat; mit der Maßgabe, daß es sich bei dem Silan (B3) nicht um ein Silan (B2) gemäß der allgemeinen Formel (II) handelt; und 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs, eines Stammlacks (C), herstellbar durch Hydrolyse und Kondensation mindestens eines hydrolysierbaren Silans (B3) der allgemeinen Formel (III).

WO 01/16242 A1

## Sol-Gel-Überzug

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen Sol-Gel-Beschichtungsstoff zur Herstellung von Sol-Gel-Überzügen auf einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierungen. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von lackierten Substraten, insbesondere von lackierten Automobilkarosserien, bei dem die Substrate zunächst mit einer Mehrschichtlackierung versehen werden, wonach hierauf ein Sol-Gel-Beschichtungsstoff aufgetragen und ausgehärtet wird.

10

Automobilkarosserien sind größtenteils mit einem mehrschichtigen Lackaufbau versehen. Als letzte Überzugsschicht werden häufig Klarlacke aufgetragen. Hierfür kommen die üblichen und bekannten Einkomponenten (1K)-, Zweikomponenten (2K)-, Mehrkomponenten (3K, 4K)- Pulver- oder Pulverslurry-Klarlacke oder UV-härtbare Klarlacke in Betracht.

15

Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke werden beispielsweise in den Patentschriften US-A-5,474,811, US-A-5,356,669, US-A-5,605,965, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP-A-0 594 068, EP-A-0 594 071, EP-A-0 594 142, EP-A-0 604 992, WO 94/22969, EP-A-0 596 460 oder WO 92/22615 beschrieben.

20

Pulverklarlacke sind beispielsweise aus der deutschen Patentschrift DE-A-42 22 194 oder der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, „Pulverlacke“, 1990 bekannt.

25

Bei Pulverslurry-Lacken handelt es sich um Pulverlacke in Form wäßriger Dispersionen. Derartige Slurries sind beispielsweise in der US Patentschrift US-A-4,268,542 und den deutschen Patentanmeldungen DE-A-195 18 392.4 und DE-A-

196 13 547 und der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE-A-198 14 471.7 beschrieben.

UV-härtbare Klarlacke gehen beispielsweise aus den Patentschriften EP-A-0 540  
5 884, EP-A-0 568 967 oder US-A-4,675,234 hervor.

Jeder dieser Klarlacke weist seine spezifischen Stärken und Schwächen auf. So erhält man mit Hilfe dieser Klarlacke Mehrschichtlackierungen, die den optischen Anforderungen genügen. Indes sind die kratzfesten Einkomponenten(1K)-  
10 Klarlacke manchmal nicht genügend witterungsbeständig, wogegen die witterungsbeständigen Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke oftmals nicht genügend kratzfest sind. Manche Einkomponenten(1K)-Klarlacke sind zwar kratzfest und witterungsstabil, weisen aber in Kombination mit häufig angewandten Wasserbasislacken Oberflächenstörungen wie Schrumpf  
15 (wrinkling) auf.

Pulverklarlacke, Pulverslurry-Klarlacke und UV-härtbare Klarlacke dagegen weisen eine nicht völlig befriedigende Zwischenschichthaftung auf, ohne daß die Probleme der Kratzfestigkeit oder der Etchbeständigkeit völlig gelöst wären.

20

In neuerer Zeit wurden sogenannte Sol-Gel-Klarlacke auf Basis von siloxanhaltigen Lackformulierungen entwickelt, die durch Hydrolyse und Kondensation von Silanverbindungen erhalten werden. Diese Lacke, die als Überzugsmittel für Beschichtungen von Kunststoffen verwendet werden, werden beispielsweise in den  
25 deutschen Patentschriften DE-A-43 03 570, DE-A-34 07 087, DE-A-40 11 045, DE-A-40 25 215, DE-A-38 28 098, DE-A-40 20 316 oder DE-A-41 22 743 beschrieben.

Sol-Gel-Klarlacke verleihen Kunststoff-Substraten wie z. B. Brillengläsern oder  
30 Motorradhelm-Visieren eine sehr gute Kratzfestigkeit. Diese Kratzfestigkeit wird

von den bekannten OEM (Original Equipment Manufacturing)-Klarlacken, die üblicherweise bei der Erstlackierung von Fahrzeugen verwendet werden, nicht erreicht. Seitens der Automobilindustrie wird nun die Anforderung gestellt, diese verbesserte Kratzfestigkeit auch auf die bei der Lackierung von Automobilen  
5 verwendeten Klarlackschichten zu übertragen.

Der Ersatz der üblicherweise in der Automobillackierung eingesetzten OEM-Klarlacke oder OEM-Pulverslurry-Klarlacke durch Sol-Gel-Klarlacke ist indes nicht ohne weiteres möglich, weil sie hierfür z. B. zu spröde sind oder weil bei dem  
10 Versuch, sie an die OEM-Anforderungen anzupassen, häufig nur schlechte optische Eigenschaften (Appearance) erzielt werden. Vor allem sind die Sol-Gel-Klarlacke zu teuer. Der ökonomisch günstigere Einsatz der Sol-Gel-Klarlacke als zusätzliche Überzugsschicht über die bisher verwendeten Klarlacke bzw. Pulverslurry-Klarlacke ergibt Haftungsprobleme zwischen dem Klarlack und der Sol-Gel-  
15 Schicht, die insbesondere nach Steinschlag und bei Belastung durch Schweißwasser auftreten.

Diese Probleme können dadurch gelöst werden, daß man die Klarlackschicht, welche mit dem Sol-Gel-Klarlack überzogen werden soll, nur teilweise aushärtet, so daß der Sol-Gel-Überzug bei dem gemeinsamen Aushärten gewissermaßen  
20 chemisch auf der Klarlackschicht verankert werden kann. Indes erfordert dieses Vorgehen, daß in ein und derselben Lackierlinie die Klarlackschichten auf Automobilkarosserien, die überschichtet werden sollen, bei einer anderen Temperatur ausgehärtet werden müssen, als die Klarlackschichten der anderen  
25 Automobilkarosserien, die nicht überschichtet werden sollen. Die Anwendung unterschiedlicher Härtingsbedingungen in einer Lackierlinie stellt einen wesentlichen Nachteil dar. Dieser Nachteil wiegt noch schwerer, weil die zweite Klarlackschicht für ihre Aushärtung eine lange Ofentrocknungszeit erfordert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen neuen Sol-Gel-Beschichtungsstoff bereitzustellen, welcher es gestattet die vorteilhaften Eigenschaften der Sol-Gel-Überzüge mit den vorteilhaften Eigenschaften der bekannten einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierungen, insbesondere der mehrschichtigen Lackierungen für die Automobilerstlackierung, zu kombinieren, ohne daß dabei von den üblicherweise angewandten Lackierverfahren, insbesondere dem Naß-in-naß-Verfahren bei der Automobilerstlackierung, abgewichen werden muß. Mit anderen Worten soll es der neue Sol-Gel-Beschichtungsstoff insbesondere gestatten, nachträglich in kurzer Zeit einen kratzfesten Überzug auf fertige, bereits ausgehärtete Lackierungen aufzubringen, ohne daß hierbei Haftungsprobleme auftreten.

Demgemäß wurde der neue Sol-Gel-Beschichtungsstoff gefunden, enthaltend

(A) eine Acrylatcopolymerisatlösung, enthaltend mindestens ein Acrylatcopolymerisat (A1), herstellbar durch Copolymerisation mindestens der folgenden Monomeren:

a1) mindestens ein im wesentlichen säuregruppenfreier (Meth)acrylsäureester,

a2) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen säuregruppenfrei ist, und

a3) mindestens ein mindestens eine Säuregruppe, die in die entsprechende Säureaniongruppe überführbar ist, pro Molekül tragendes ethylenisch ungesättigtes Monomer;

(B) ein Sol, herstellbar durch Hydrolyse, Kondensation und Komplexierung

B1) mindestens einer hydrolysierbaren Metallverbindung der allgemeinen Formel I

5



worin die Variablen und der Index die folgende Bedeutung haben:

10

M = Aluminium, Titan oder Zirkonium,

15

R = hydrolysierbare Gruppen, Hydroxygruppen und nicht hydrolysierbare Gruppen, mit der Maßgabe, daß mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, hydrolysierbare Gruppe(n) vorhanden ist oder sind, und

n = 3 oder 4;

20

B2) mindestens eines hydrolysierbaren Silans der allgemeinen Formel II



worin die Variablen  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  die folgende Bedeutung haben:

25

$\text{R}^1$  = Alkyl- und/oder Cycloalkylreste und

$\text{R}^2$  = Alkoxy- und/oder Cycloalkoxyreste;

und

30



B3) mindestens eines hydrolysierbaren Silans der allgemeinen Formel III



5                    worin die Variable R die vorstehend angegebene Bedeutung hat;

mit der Maßgabe, daß es sich bei dem Silan (B3) nicht um ein Silan  
(B2) gemäß der allgemeinen Formel II handelt,

10    und

(C)    0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs,  
eines Stammlacks, herstellbar durch Hydrolyse und Kondensation  
mindestens eines hydrolysierbaren Silans (B3) der allgemeinen Formel III.

15

Im folgenden wird der neue Sol-Gel-Beschichtungsstoff als „erfindungsgemäßer  
Beschichtungsstoff“ bezeichnet.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung von Sol-Gel-Überzügen auf  
20    einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierungen durch

- (i)    Applikation einer einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierung auf  
einem gegebenenfalls grundierten Substrat,
- 25    (ii)    Applikation eines Sol-Gel-Beschichtungsstoffs auf der einschichtigen oder  
mehrschichtigen Lackierung und
- (iii)    Aushärten des Sol-Gel-Beschichtungsstoffs,

gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man hierbei einen erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff verwendet.

In folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung von Sol-Gel-Überzügen auf  
5 einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierungen der Kürze halber als „erfindungsgemäßes Verfahren“ bezeichnet.

Des weiteren wurden neue Sol-Gel-Überzüge gefunden, welche aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen herstellbar sind und im folgenden als  
10 „erfindungsgemäße Sol-Gel-Überzüge“ bezeichnet werden.

Nicht zuletzt wurden neue Substrate gefunden, welche mindestens einen erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzug aufweisen und im folgenden als „erfindungsgemäße Substrate“ bezeichnet werden.

15

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe mit Hilfe des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs und des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte. Insbesondere war es überraschend, daß der  
20 erfindungsgemäße Beschichtungsstoff ohne Probleme auf den fertigen, ausgehärteten Lackierungen haftet, ohne daß es bei Steinschlag oder nach der Belastung im Schwitzwasser, d. h. eine zehntätige Belastung der Schichten in einer Atmosphäre von 40 °C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit, zu Ablösungen oder Rissen kommt. Auch die optischen Eigenschaften der mit den erfindungsgemäßen  
25 Sol-Gel-Überzügen versehenen Lackierungen genügen allen Ansprüchen.

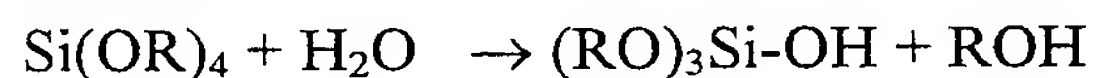
Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff handelt es sich um eine siloxanhaltige Lackformulierung, die durch Umsetzung von hydrolysierbaren Siliciumverbindungen mit Wasser oder Wasser abspaltenden Mitteln hergestellt  
30 werden kann und die zur Verbesserung bestimmter Eigenschaften organische



Bestandteile enthält. Eine allgemeine Beschreibung von solchen Systemen findet sich beispielsweise in dem Artikel von Bruce M. Novak, „Hybrid Nanocomposite Materials - Between Inorganic Glasses and Organic Polymers“, in Advanced Materials, 1993, 5, Nr.6, S. 422-433, oder in dem Vortrag von R. Kasemann, H. Schmidt, 15. International Conference, International Centre for Coatings Technology, Paper 7, „Coatings for mechanical and chemical protection based on organic-inorganic Sol-Gel Nanocomposites“, 1993.

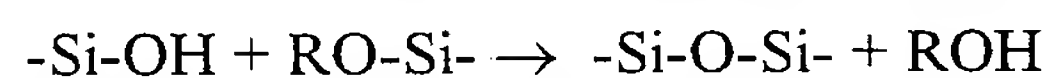
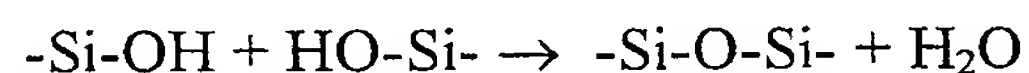
Die Basisreaktionen finden in einem Sol-Gel-Prozeß statt, bei dem Tetraorthosilikate gegebenenfalls in Gegenwart eines Co-Lösemittels hydrolysiert und kondensiert werden:

Hydrolyse:



15

Kondensation:



20 wobei R eine Alkylgruppe, wie Methyl oder Ethyl sein kann. Häufig werden Tetramethylorthosilikat (TMOS) oder Tetraethylorthosilikat (TEOS) eingesetzt. Zur Katalyse der Reaktionen werden Säuren, Basen oder Fluoridionen eingesetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff handelt es sich demnach um siloxanhaltige Strukturen, die mit organischen Bestandteilen modifiziert sind (Ormocer® = Organically Modified Ceramic).

Der erfindungsgemäße Sol-Gel-Überzug wird durch gezielte Hydrolyse und Kondensation sowie Komplexierung von Kieselsäureestern und von Metallverbindungen hergestellt. Spezielle Eigenschaften erhält er durch den Einbau

30

organisch modifizierter Kieselsäurederivate in das silicatische Netzwerk. Sie erlauben den Aufbau eines organischen Polymernetzwerks zusätzlich zum anorganischen Grundgerüst, wenn organische Reste vorzugsweise mit olefinisch ungesättigten Gruppen und/oder Epoxidgruppen eingesetzt werden.

5

Die Modifizierung kann z. B. dadurch erfolgen, daß während der Hydrolyse und Kondensation der Ausgangsprodukte oder im Sol ein fertiges organisches Polymer anwesend ist.

10 Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff enthält die beiden wesentlichen Bestandteilen (A) und (B) oder besteht aus diesen. Vorzugsweise enthält er die beiden wesentlichen Bestandteile (A) und (B) sowie mindestens einen geeigneten zusätzlichen Bestandteil.

15 Bei der Komponente (A) handelt es sich um eine Acrylatcopolymerisatlösung. Vorzugsweise ist diese frei von aromatischen Lösemitteln. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „frei von aromatischen Lösemitteln“ oder „aromatenfrei“ hier und im folgenden, daß der Gehalt an aromatischen Lösemitteln oder aromatischen Verbindungen in einer Lösung vorzugsweise <5  
20 Gew.-%, bevorzugt <1 Gew.-%, besonders bevorzugt <0,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt <0,2 Gew.-% beträgt und insbesondere unterhalb der gaschromatographischen Nachweisgrenze liegt.

Die erfindungsgemäß zu verwendende Acrylatcopolymerisatlösung (A) enthält  
25 mindestens ein Acrylatcopolymerisat (A1), welches durch die Copolymerisation der nachstehend genannten Monomere (a1), (a2) und (a3) sowie gegebenenfalls weiterer Monomere (a4), (a5) und/oder (a6) hergestellt wird, wobei (a1), (a2) und (a3) sowie gegebenenfalls (a4), (a5) und (a6) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das Acrylatcopolymerisat(A1) die gewünschte OH-Zahl, Säurezahl  
30 und das gewünschte Molekulargewicht aufweist. Vorzugsweise weisen die

Acrylatcopolymerisate (A1) eine Hydroxylzahl von 40 bis 240, besonders bevorzugt 60 bis 210 und insbesondere 100 bis 200, eine Säurezahl von 5 bis 100, besonders bevorzugt 10 bis 60 und insbesondere 20 bis 40, Glasübergangstemperaturen von -35 bis +85°C und zahlenmittlere  
5 Molekulargewichte Mn von 1.000 bis 300.000 auf.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze kann als Monomer (a1) jeder mit (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbare (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im  
10 Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -  
15 oxacycloalkylester wie Ethyltriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht Mn von vorzugsweise 550; oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäurederivate; verwendet werden. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -  
20 cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat enthalten. Im Rahmen der vorliegenden  
25 Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (a1) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen.

Als Monomere (a2) können mit (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6)  
30 copolymerisierbare und von (a5) verschiedene, ethylenisch ungesättigte

Monomere, die mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül tragen und im wesentlichen säuregruppenfrei sind, wie Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, welche sich von einem Alkylenglykol ableiten, der mit der Säure verestert ist, oder durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat oder -itaconat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat, -monofumarat oder -monoitaconat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol oder Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether; verwendet werden. Hinsichtlich dieser höherfunktionellen Monomeren (a2) gilt das für die höherfunktionellen Monomeren (a1) Gesagte sinngemäß. Der Anteil an Trimethylolpropanmonoallylether beträgt üblicherweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren (a1) bis (a6). Daneben ist es aber auch möglich, 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren, Trimethylolpropanmonoallylether zum fertigen Polyacrylatharz zuzusetzen. Die olefinisch ungesättigten Polyole, wie insbesondere Trimethylolpropanmonoallylether, können als alleinige hydroxylgruppenhaltige Monomere (a2), insbesondere aber anteilmäßig in Kombination mit anderen der genannten hydroxylgruppenhaltigen Monomeren (a2), eingesetzt werden.

Als Monomer (a3) kann jedes mindestens eine Säuregruppe, vorzugsweise eine Carboxylgruppe, pro Molekül tragende, mit (a1), (a2), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren verwendet werden. Als Komponente (a3) werden besonders  
5 bevorzugt Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen im Molekül verwendet werden. Beispiele für solche Säuren sind Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Weiterhin können ethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren, bzw. deren Teilester, als Komponente  
10 (a3) verwendet werden. Als Komponente (a3) kommen desweiteren Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester und Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester in Betracht.

15 Als Monomere (a4) können ein oder mehrere Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül eingesetzt werden. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können  
20 Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfraktionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären  
25 Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentrimer, Propylentetramer und Diisobutylen. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Mono-

carbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt.

Als Monomer (a5) wird das Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder  
5 Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül eingesetzt. Glycidylester stark verzweigter Monocarbonsäuren sind unter dem Handelsnamen "Cardura" erhältlich. Die Umsetzung der Acryl- oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären alpha-Kohlenstoffatom kann vorher,  
10 während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Komponente (a5) das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versaticsäure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen "Cardura E10" im Handel erhältlich.

15 Als Monomere (a6) können alle mit (a1), (a2), (a3), (a4) und (a5) copolymerisierbaren, von (a1), (a2), (a3) und (a4) verschiedenen, im wesentlichen säuregruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomere oder Gemische aus solchen Monomeren verwendet werden. Als Komponente (a6) kommen

- 20 - Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien;
- (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl -, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl, N-Butyl-,  
25 N,N-Dibutyl-, N-Cyclohexyl- und/oder N,N-Cyclohexyl-methyl-(meth)acrylsäureamid;



- Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure;
- 5 - vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol, und/oder Vinyltoluol;
- Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril;
- 10 - Vinylverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid, Vinylidendifluorid; N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; und/oder
- 15 - Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE-A-38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, der DE-A-37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, der EP-B-0 358 153 auf den Seiten 3 bis 6, in der US-A-4,754,014 in den Spalten 5 bis 9, in der DE-A-44 21 823 oder in der internationalen
- 20 Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind, oder Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Methacrylsäure und/oder Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure;
- 25

in Betracht.

Vorzugsweise werden vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Styrol, eingesetzt.

5

Die Art und Menge der Komponenten (a1) bis (a6) wird so ausgewählt, daß das Polyacrylatharz (A1) die gewünschte OH-Zahl, Säurezahl und Glasübergangstemperatur aufweist. Besonders bevorzugt eingesetzte Acrylatharze werden erhalten durch Polymerisation von

10

(a1) 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, der Komponente (a1),

(a2) 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, der Komponente (a2),

15 (a3) 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 8 Gew.-%, der Komponente (a3),

(a4) 0 bis 25 Gew.-% der Komponente (a4),

(a5) 0 bis 25 Gew.-% der Komponente (a5) und

20

(a6) 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, der Komponente (a6),

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a1) bis (a6) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

25

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Acrylatcopolymerisate (A1) erfolgt in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch, welches vorzugsweise frei ist von aromatischen Lösungsmitteln, und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators. Als Polymerisationsinitiatoren werden

die für die Herstellung von Acrylatcopolymerisaten üblichen Polymerisationsinitiatoren eingesetzt.

Beispiele geeigneter Polymerisationsinitiatoren sind freie Radikale bildende  
5 Initiatoren, wie z.B. tert.-Butylperoxyethylhexanoat, Benzoylperoxid, Di-tert.-Amylperoxid, Azobisisobutyronitril und tert.-Butylperbenzoat. Die Initiatoren werden bevorzugt in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt.

10 Die Polymerisation wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 80 bis 200 °C, vorzugsweise 110 bis 180 °C, durchgeführt.

Bevorzugt werden als Lösemittel Ethoxyethylpropionat und Isopropoxypropanol eingesetzt.

15

Bevorzugt wird das Acrylatcopolymerisat (A1) nach einem Zweistufenverfahren hergestellt, da so die resultierenden erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe eine bessere Verarbeitbarkeit aufweisen. Bevorzugt werden daher Acrylatcopolymerisate (A1) eingesetzt, die erhältlich sind, indem

20

1. ein Gemisch aus den Monomeren (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a4), (a5) und/oder (a6) oder ein Gemisch aus Teilen der Monomeren (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a4), (a5) und/oder (a6) in einem organischen Lösemittel polymerisiert wird und

25

2. nachdem mindestens 60 Gew.-% des aus (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a4) (a5) und/oder (a6) bestehenden Gemisches zugegeben worden sind, das Monomer (a3) und der gegebenenfalls vorhandene Rest der Monomeren (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a4), (a5) und/oder  
30 (a6) zugegeben wird oder werden und weiter polymerisiert wird.

Daneben ist es aber auch möglich, die Monomeren (a4) und/oder (a5) zusammen mit zumindest einem Teil des Lösemittels vorzulegen und die restlichen Monomeren zuzudosieren. Außerdem können auch die Monomeren (a4) und/oder (a5) nur teilweise zusammen mit zumindest einem Teil des Lösemittels in die Vorlage gegeben werden und der Rest dieser Monomeren, wie oben beschrieben, zugegeben werden. Bevorzugt werden beispielsweise mindestens 20 Gew.-% des Lösemittels und ca. 10 Gew.-% der Monomeren (a4) und (a5) sowie gegebenenfalls Teilen der Monomeren (a1) und (a6) vorgelegt.

10

Bevorzugt ist außerdem die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Acrylatpolymerisate (A1) durch ein Zweistufenverfahren, bei dem die erste Stufe 1 bis 8 Stunden, vorzugsweise 1,5 bis 4 Stunden, dauert und die Zugabe der Mischung aus (a3) und dem gegebenenfalls vorhandenen Rest der Monomeren (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a4), (a5) und (a6) innerhalb von 20 bis 120 Minuten, vorzugsweise innerhalb von 30 bis 90 Minuten, erfolgt. Nach Beendigung der Zugabe der Mischung aus (a3) und dem gegebenenfalls vorhandenen Rest der Monomeren (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a4), (a5) und (a6) wird so lange weiter polymerisiert, bis alle eingesetzten Monomeren im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. Hierbei kann sich die zweite Stufe unmittelbar der ersten anschließen. Indes kann mit der zweiten Stufe erst nach einer gewissen Zeit, beispielsweise nach 10 min bis 10 Stunden, begonnen werden.

Die Menge und Zugabegeschwindigkeit des Initiators wird vorzugsweise so gewählt, daß ein Acrylatcopolymerisat (A1) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 1000 bis 30.000 Dalton erhalten wird. Es ist bevorzugt, daß mit dem Initiatorzulauf einige Zeit, im allgemeinen ca. 1 bis 15 Minuten, vor dem Zulauf der Monomeren begonnen wird. Ferner ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem die Initiatorzugabe zum gleichen Zeitpunkt wie die Zugabe der Monomeren begonnen und etwa eine halbe Stunde nachdem die Zugabe der

30

Monomeren beendet worden ist, beendet wird. Der Initiator wird vorzugsweise in konstanter Menge pro Zeiteinheit zugegeben. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch so lange (in der Regel 1,5 Stunden) auf Polymerisationstemperatur gehalten, bis alle eingesetzten Monomere  
5 im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. "Im wesentlichen vollständig umgesetzt" soll bedeuten, daß vorzugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten Monomere umgesetzt worden sind, daß es aber auch möglich ist, daß ein geringer Restmonomerengehalt von höchstens bis zu etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, unumgesetzt zurückbleiben kann.

10

Bevorzugt werden die Monomeren zur Herstellung der Acrylatcopolymerisate (A1) bei einem nicht allzu hohen Polymerisationsfestkörper, bevorzugt bei einem Polymerisationsfestkörper von 80 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, polymerisiert und anschließend die Lösemittel teilweise destillativ entfernt, so daß  
15 die entstehenden Acrylatcopolymerisatlösungen (A) einen Festkörpergehalt von bevorzugt 100 bis 60 Gew.-% aufweisen.

Für die Verwendung in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff wird der Festkörpergehalt der Acrylatcopolymerisatlösungen (A) mit mindestens einem  
20 aromatenfreien Lösemittel auf 5 bis 60, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Lösung (A), eingestellt.

Beispiel geeigneter Lösemittel sind Ethoxyethylpropionat und Butylglykol.

25 Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Acrylatcopolymerisate (A1) weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der auf dem Kunststoffgebiet üblichen und bekannten Methoden der kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Copolymerisation unter Normaldruck oder Überdruck in Rührkesseln, Autoklaven, Rohrreaktoren oder Taylorreaktoren.

30

Beispiele geeigneter Copolymerisationsverfahren werden in den Patentschriften DE-A-197 09 465, DE-C-197 09 476, DE-A-28 48 906, DE-A-195 24 182, EP-A-0 554 783, WO 95/27742 oder WO 82/02387 beschrieben.

- 5 Beispiele geeigneter Reaktoren sind Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren.

Taylorreaktoren, die der Umwandlung von Stoffen unter den Bedingungen der Taylorströmung dienen, sind bekannt. Sie bestehen in wesentlichen aus zwei  
10 koaxialen konzentrisch angeordneten Zylindern, von denen der äußere feststehend ist und der innere rotiert. Als Reaktionsraum dient das Volumen, das durch den Spalt der Zylinder gebildet wird. Mit zunehmender Winkelgeschwindigkeit  $\omega_i$  des Innenzylinders treten einer Reihe unterschiedlicher Strömungsformen auf, die durch eine dimensionslose Kennzahl, die sogenannte Taylor-Zahl  $Ta$ ,  
15 charakterisiert sind. Die Taylor-Zahl ist zusätzlich zur Winkelgeschwindigkeit des Rührers auch noch abhängig von der kinematischen Viskosität  $\nu$  des Fluids im Spalt und von den geometrischen Parametern, dem äußeren Radius des Innenzylinders  $r_i$ , dem inneren Radius des Außenzylinders  $r_a$  und der Spaltbreite  $d$ , der Differenz beider Radien, gemäß der folgenden Formel:

20

$$Ta = \omega_i r_i d \nu^{-1} (d / r_i)^{1/2} \quad (I)$$

mit  $d = r_a - r_i$ .

Bei niedriger Winkelgeschwindigkeit bildet sich die laminare Couette-Strömung,  
25 eine einfache Scherströmung, aus. Wird die Rotationsgeschwindigkeit des Innenzylinders weiter erhöht, treten oberhalb eines kritischen Werts abwechselnd entgegengesetzt rotierende (kontrarotierende) Wirbel mit Achsen längs der Umfangsrichtung auf. Diese sogenannten Taylor-Wirbel sind rotationssymmetrisch und haben einen Durchmesser, der annähernd so groß ist wie die Spaltbreite. Zwei  
30 benachbarte Wirbel bilden ein Wirbelpaar oder eine Wirbelzelle.



Dieses Verhalten beruht darauf, daß bei der Rotation des Innenzylinders mit ruhendem Außenzylinder die Fluidpartikel nahe des Innenzylinders einer stärkeren Zentrifugalkraft ausgesetzt sind als diejenigen, die weiter vom inneren Zylinder entfernt sind. Dieser Unterschied der wirkenden Zentrifugalkräfte drängt die Fluidpartikel vom Innen- zum Außenzylinder. Der Zentrifugalkraft wirkt die Viskositätskraft entgegen, da bei der Bewegung der Fluidpartikel die Reibung überwunden werden muß. Nimmt die Rotationsgeschwindigkeit zu, dann nimmt auch die Zentrifugalkraft zu. Die Taylor-Wirbel entstehen, wenn die Zentrifugalkraft größer als die stabilisierende Viskositätskraft wird.

Bei der Taylor-Strömung mit einem geringen axialen Strom wandert jedes Wirbelpaar durch den Spalt, wobei nur ein geringer Stoffaustausch zwischen benachbarten Wirbelpaaren auftritt. Die Vermischung innerhalb solcher Wirbelpaare ist sehr hoch, wogegen die axiale Vermischung über die Paargrenzen hinaus nur sehr gering ist. Ein Wirbelpaar kann daher als gut durchmischter Rührkessel betrachtet werden. Das Strömungssystem verhält sich somit wie ein ideales Strömungsrohr, indem die Wirbelpaare mit konstanter Verweilzeit wie ideale Rührkessel durch den Spalt wandern.

20

Von Vorteil sind hierbei Taylorreaktoren mit einer äußeren Reaktorwand und einem hierin befindlichen konzentrisch oder exzentrisch angeordneten Rotor, einem Reaktorboden und einem Reaktordeckel, welche zusammen das ringspaltförmige Reaktorvolumen definieren, mindestens einer Vorrichtung zur Zudosierung von Edukten sowie einer Vorrichtung für den Produktablauf, wobei die Reaktorwand und/oder der Rotor geometrisch derart gestaltet ist oder sind, daß auf im wesentlichen der gesamten Reaktorlänge im Reaktorvolumen die Bedingungen für die Taylorströmung erfüllt sind, d.h., daß sich der Ringspalt in Durchflußrichtung verbreitert.

30

- Der Anteil des Bestandteils (A) an dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff kann sehr breit variieren und richtet sich vor allem danach, was für eine Flexibilität der hieraus hergestellte erfindungsgemäße Sol-Gel-Überzug aufweisen soll. Der Anteil ist nach oben begrenzt; so darf er nicht so hoch gewählt werden, daß es in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff zu einer Phasentrennung kommt oder die Härte und die Kratzfesigkeit des Sol-Gel-Überzugs zu stark abnimmt. Der Fachmann kann daher den jeweils optimalen Anteil aufgrund seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche bestimmen.
- 10 Der weitere wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ist das Sol (B), welches durch Hydrolyse, Kondensation und Komplexierung der nachstehend beschriebenen Ausgangsverbindungen (B1), (B2) und (B3) hergestellt wird. Das Sol (B) ist vorzugsweise im vorstehend genannten Sinne aromatenfrei.
- 15 Bei der Ausgangsverbindung (B1) handelt es sich um mindestens eine hydrolysierbare Metallverbindung der allgemeinen Formel I



- 20 worin die Reste R gleich oder verschieden sein können und aus hydrolysierbaren Gruppen, Hydroxygruppen und nicht hydrolysierbaren Gruppen ausgewählt sind.

In der allgemeinen Formel I steht die Variable M für Aluminium, Titan oder Zirkonium, insbesondere aber Aluminium. Dementsprechend steht der Index n für  
25 3 oder 4.

Die nicht hydrolysierbaren Gruppen R in der allgemeinen Formel I werden vorzugsweise ausgewählt aus Alkylgruppen, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylgruppen; Alkenylgruppen, insbesondere  
30 mit 2 bis 4 C-Atomen, wie z.B. Vinyl-, 1-Propenyl-, 2-Propenyl- und

Butenylgruppen; Alkynylgruppen, insbesondere mit 2 bis 4 C-Atomen wie Acetylenyl- und Propargylgruppen; und Arylgruppen, insbesondere mit 6 bis 10 C-Atomen, wie z.B. Phenyl- und Naphthylgruppen. Als nicht hydrolysierbare Gruppen R werden bevorzugt Alkylgruppen eingesetzt.

5

Die nicht hydrolysierbaren Gruppen R können mindestens eine funktionelle Gruppe enthalten. Bei diesen funktionellen Gruppen kann es sich beispielsweise um Epoxidgruppen, Aminogruppen, olefinisch ungesättigte Gruppen wie Vinyl- oder (Meth)acrylgruppen, Mercaptogruppen, Isocyanatgruppen und/oder deren Um-

10

Beispiele für hydrolysierbare Gruppen R in der vorstehend genannten Formel I sind Wasserstoffatome; Alkoxygruppen, insbesondere mit 1 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, i-Propoxy, n-Butoxy-, tert.-Butoxy- und sec.-

15

Butoxygruppen; alkoxysubstituierte Alkoxygruppen, wie z.B. beta-Methoxyethoxygruppen; Acyloxygruppen, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen wie z.B. Acetoxy- und Propionyloxygruppen; und Alkylcarbonylgruppen wie z.B. Acetylgruppen.

20

Besonders bevorzugte hydrolysierbare Gruppen R sind solche, die keinen Substituenten tragen und zu aromatenfreien Hydrolyseprodukten mit niedrigem Molekulargewicht, wie z.B. niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, n-Butanol, i-Butanol, sec.-Butanol und tert.-Butanol führen.

25

Erfindungsgemäß ist es hierbei von Vorteil, wenn im Falle von Aluminium mindestens zwei, insbesondere drei, und im Falle von Titan oder Zirkonium drei, insbesondere vier, hydrolysierbare Gruppen vorhanden sind.

30

Erfindungsgemäß sind die vorstehend beschriebenen Alkoxygruppen besonders vorteilhaft und werden deshalb bevorzugt verwendet. Ganz besonders bevorzugt

werden sec.-Butyloxygruppen verwendet. Ein Beispiel für eine ganz besonders bevorzugt verwendete hydrolysierbare Metallverbindung (B1) ist demnach Aluminiumtri-sec.-butylat.

- 5 Bei der Ausgangsverbindung (B2) handelt es sich um mindestens ein hydrolysierbares Silan der allgemeinen Formel II



- 10 In der allgemeinen Formel II steht die Variable  $\text{R}^1$  für und Alkyl- und/oder Cycloalkylreste, und die Variable  $\text{R}^2$  steht unabhängig hiervon für Alkoxy- und/oder Cycloalkoxyreste.

- Beispiele geeigneter Reste  $\text{R}^1$  sind Methyl-, Ethyl-, Propyl- Isopropyl-, n-Butyl-,  
15 sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl- und/oder Cyclohexylreste, insbesondere Methyl-, Ethyl- und/oder Propylreste.

- Beispiele geeigneter Reste  $\text{R}^2$  sind Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Isopropoxy-, n-Butoxy-, sec.-Butoxy-, tert.-Butoxy-, Pentyloxy-, Hexyloxy-, Cyclopropyloxy-,  
20 Cyclobutyloxy-, Cyclopentyloxy- und/oder Cyclohexyloxyreste, insbesondere Methoxy-, Ethoxy- und/oder Propoxyreste.

- Beispiele gut geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender Silane (B2) sind demnach Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Methylethyl-, Methylpropyl- und  
25 Ethylpropyldimethoxysilan, Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Methylethyl-, Methylpropyl- und Ethylpropyldiethoxysilan, Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Methylethyl-, Methylpropyl- und Ethylpropyldipropoxysilan, Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Methylethyl-, Methylpropyl- und Ethylpropylmethoxyethoxysilan, Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Methylethyl-, Methylpropyl und  
30 Ethylpropylmethoxypropoxysilan sowie Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-,

Methylethyl-, Methylpropyl und Ethylpropylethoxypropoxysilan, von denen Dimethyldimethoxysilan und Dimethyldiethoxysilan, insbesondere Dimethyldiethoxysilan, besonders gut geeignet sind.

- 5 Bei der Ausgangsverbindung (B3) handelt es sich um hydrolysierbares Silan der allgemeinen Formel I.



- 10 In der allgemeinen Formel III hat die Variable R die gleiche Bedeutung wie vorstehend bei der allgemeinen Formel I angegeben.

- Wenigstens eine Gruppe R der Formel I muß eine hydrolysierbare Gruppe sein. Silane (B3) mit zwei, vorzugsweise vier und insbesondere drei hydrolysierbaren  
15 Gruppen R sind besonders bevorzugt.

Für das erfindungsgemäß zu verwendende Sol (B) ist es wesentlich, daß es sich bei dem Silan (B3) nicht um ein Silan (B2) gemäß der allgemeinen Formel II handelt.

- 20 Beispiele gut geeigneter Silane (B3) sind Methyltriethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GLYMO) oder Glycidyloxypropyltriethoxysilan (GLYEO), insbesondere Methyltriethoxysilan und GLYMO.

- 25 Die Gewichtsverhältnisse und die Molverhältnisse (B1) : (B2) : (B3) der Ausgangsprodukte können sehr breit variieren, was ein weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäß zu verwendenden Sols (B) ist.

So kann beispielsweise das Molverhältnis von Silan (B2) zum Silan (B3) sehr breit variieren. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn das Molverhältnis (B2) : (B3) bei 1 : 10 bis 1 : 1 und insbesondere 1 : 6 bis 1 : 2 liegt.

- 5 Das atomare Verhältnis von Metall M zu Silizium kann im Sol (B) ebenfalls sehr breit variieren und richtet sich vor allem danach, welche Kratzfestigkeit in den erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzügen eingestellt werden soll. Im allgemeinen wird durch den Ersatz eines Teils des Siliziums durch insbesondere Aluminium die Kratzfestigkeit und die Härte der erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge erhöht.
- 10 Insbesondere liegt das molare Verhältnis M : Si bei 1 : 10 bis 1 : 1,5, vorzugsweise 1 : 6 bis 1 : 3.

Erfindungsgemäß werden Hydrolyse und Kondensation der vorstehend beschriebenen Silane (B2) und (B3) sowie der Metallverbindungen (B1) in der

15 Gegenwart mindestens einer organischen, vorzugsweise nichtaromatischen Verbindung durchgeführt, welche Chelatliganden zu bilden vermag. Hierbei handelt es sich um organische Verbindungen mit mindestens zwei funktionellen Gruppen, welche an Metallatome oder -ionen koordinieren können. Üblicherweise handelt es sich bei diesen funktionellen Gruppen um Elektronendonatoren, welche Elektronen

20 an Metallatome oder -ionen als Elektronenakzeptoren abgeben. Erfindungsgemäß sind grundsätzlich alle organischen Verbindungen der genannten Art geeignet, solange sie nicht die Hydrolyse und Kondensation und/oder die Vernetzung zum fertigen Sol-Gel-Überzug nachteilig beeinflussen oder gar völlig verhindern. Beispiele geeigneter organischer Verbindungen sind Dimethylglyoxim oder

25 Verbindungen, die Carbonylgruppen in 1,3-Stellung enthalten, wie Acetylaceton oder Acetessigsäureethylester. Ergänzend wird auf Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1989, Band 1, Seite 634, verwiesen.

Methodisch gesehen weisen die Hydrolyse, Kondensation und Komplexierung,

30 keine Besonderheiten auf, sondern erfolgen unter den Bedingungen, wie sie



üblicherweise bei Sol-Gel-Prozessen angewandt werden, wie beispielsweise die nachstehend beschriebene Herstellung des Stammlacks (C). Für das erfindungsgemäß zu verwendende Sol (C) ist es dabei von Vorteil, wenn etwas niedrigere Temperaturen angewandt werden.

5

Vorzugsweise werden hierbei die Silane (B2) und (B3) sowie die Metallverbindungen (B1) und die organischen Verbindungen, welche Chelate zu bilden vermögen, vorgelegt, wonach dem Gemisch, vorzugsweise bei tieferen Temperaturen, insbesondere 0°C, Wasser und mindestens einer der nachstehend bei  
10 der Herstellung des Stammlacks (C) beschriebenen Kondensationskatalysatoren, insbesondere Salzsäure und/oder Essigsäure, zugegeben werden.

Besonders bevorzugt werden die Silane (B2) und ein Teil der Silane (B3) sowie die Metallverbindungen (B1) vorgelegt, wonach dem Gemisch, vorzugsweise bei  
15 tieferen Temperaturen, insbesondere 0 bis 40°C, sukzessive die organischen Verbindungen, welche Chelate zu bilden vermögen, der Rest der Silane (B3), Wasser und mindestens einer der nachstehend beschriebenen Kondensationskatalysatoren, insbesondere Salzsäure und/oder Essigsäure, zudosiert werden.

20

Die Reaktion kann in Gegenwart der nachstehend bei der Herstellung des Stammlacks (C) beschriebenen Lösemittel und/oder Nanopartikel durchgeführt werden. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, sie in Abwesenheit dieser Komponenten durchzuführen. Da das resultierende Sol (B) sehr reaktiv ist,  
25 empfiehlt es sich, es bis zu seiner weiteren Verwendung bei Temperaturen unterhalb 0 °C aufzubewahren.

Der Festkörpergehalt des Sols (B) kann sehr breit variieren. Vorteilhafterweise liegt der bei 50 bis 60, bevorzugt 10 bis 50 und insbesondere 20 bis 40 Gew.-%,   
30 jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Sols (B).

Auch der Anteil des Sols (B) an dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff kann sehr breit variieren und richtet sich vor allem danach, wie das Eigenschaftsprofil hinsichtlich der Kratzfestigkeit und Härte einerseits und der Flexibilität andererseits  
5 der hieraus hergestellten erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge ausbalanciert werden soll. Der Anteil ist auch hier nach oben begrenzt; so darf er nicht so hoch gewählt werden, daß es in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff zu einer Phasentrennung kommt und/oder daß die hiermit hergestellten erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge zu hart und spröde werden. Der Fachmann kann daher den  
10 jeweils optimalen Anteil aufgrund seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche bestimmen.

Besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe enthalten, jeweils bezogen auf ihre Gesamtmenge, 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 20 und insbesondere  
15 3 bis 15 Gew.-% der Acrylatcopolymerisatlösung (A) und 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 und insbesondere 15 bis 30 Gew.-% des Sols (B) sowie bis zu 94 Gew.-% mindestens eines geeigneten zusätzlichen Bestandteils.

Beispiele geeigneter zusätzlicher Bestandteile sind sogenannte Stammlacke (C).  
20 Auch sie sind vorzugsweise frei von aromatischen Lösemitteln.

Sie werden hergestellt durch kontrollierte Hydrolyse und Kondensation mindestens eines der vorstehend beschriebenen organisch modifizierten hydrolysierbaren Silane (B3) oder mindestens eines der vorstehend beschriebenen organisch modifizierten  
25 hydrolysierbaren Silane (B2) oder Gemischen hiervon. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil mindestens zwei Silane (B3) zu verwenden.

Die Silane (B3) und/oder (B2) können ganz oder teilweise in Form von Vor-kondensaten eingesetzt werden, d.h. Verbindungen, die durch teilweise Hydrolyse

der Silane (B3) und/oder (B2), entweder allein oder im Gemisch mit anderen hydrolysierbaren Verbindungen entstanden sind.

Die Hydrolyse und Kondensation kann gegebenenfalls in Anwesenheit von  
5 organischen Monomeren, von Lösemitteln, vorzugsweise aromatenfreier  
Lösemittel, der vorstehend beschriebenen organisch modifizierten hydrolysierbaren  
Metallalkoxide (B1) sowie von Metalloxiden in Form von Nanopartikeln  
durchgeführt werden. Diese Nanopartikel sind  $< 50$  nm. Es kann sich  
beispielsweise um  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  und/oder  $\text{TiO}_2$  handeln.

10

Zur Hydrolyse und Kondensation werden die Silane (B3) und/oder (B2) im  
gewünschten Mischungsverhältnis mit Wasser vorkondensiert. Die Wassermenge  
wird so zudosiert, daß lokale Überkonzentrationen vermieden werden. Dies gelingt  
z.B. durch Eintragen der Wassermenge in das Reaktionsgemisch mit Hilfe von  
15 feuchtigkeitsbeladenen Adsorbentien, z.B. Kieselgel oder Molekularsieben,  
wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln, z.B. 80%igem Ethanol, oder  
Salzhydraten, z.B.  $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ . Vorzugsweise erfolgt die Vorkondensation in  
Gegenwart eines Hydrolyse- und Kondensationskatalysators jedoch in  
Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels.

20

In einer weiteren Variante wird die Hydrolyse und Kondensation der  
hydrolysierbaren Silane (B3) und/oder (B2) in der Gegenwart eines aromatenfreien  
organischen Lösemittels, wie ein aliphatischer Alkohol, wie Methanol, Ethanol,  
Propanol, Isopropanol oder Butanol, ein Ether wie Dimethoxyethan, ein Ester wie  
25 Dimethylglycolacetat oder Methoxypropylacetat und/oder 2-Ethoxyethanol oder  
ein Keton wie Aceton oder Methylethylketon, durchgeführt.

Als Hydrolyse- und Kondensationskatalysatoren eignen sich protonen- oder  
hydroxylionenabspaltende Verbindungen und Amine. Spezielle Beispiele sind  
30 organisch oder anorganische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure,

Phosphorsäure, Ameisensäure oder Essigsäure sowie organische oder anorganische Basen wie Ammoniak, Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, z.B. Natrium, Kalium- oder Calciumhydroxid, und im Reaktionsmedium lösliche Amine, z.B. niedere Alkylamine oder Alkanolamine. Hierbei sind flüchtige Säuren und Basen, insbesondere Salzsäure, Essigsäure, Ammoniak oder Triethylamin besonders bevorzugt.

Die Vorkondensation wird bei Temperaturen von 0 bis 100 °C und vorzugsweise 20 bis 95 °C durchgeführt. Vorteilhafterweise wird die Mischung der Ausgangsprodukte zunächst auf Temperaturen von 40 bis 80 °C, insbesondere 50 bis 70 °C, erhitzt und eine gewisse Zeit, insbesondere 0,5 bis 10 Stunden, bei diesen Temperaturen gehalten, wonach sie auf Temperaturen von 80 bis 100 °C, insbesondere 85 bis 95 °C, erhitzt wird. Hiernach kann ein Teil der resultierenden Reaktionsmischung azeotrop abdestilliert werden.

15

Die Vorkondensation wird so weit geführt, daß der resultierende Stammlack (B) noch flüssige Konsistenz hat.

Sofern verwendet, kann der Anteil des Stammlacks (C) an dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff sehr breit variieren. Er bietet somit eine zusätzliche vorteilhafte Variationsmöglichkeit für das Eigenschaftsprofil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs. Sein Anteil richtet sich vor allem danach, was für eine Kratzfestigkeit und Härte der hieraus hergestellte erfindungsgemäße Sol-Gel-Überzug aufweisen soll. Der Anteil ist nach oben begrenzt; so darf er nicht so hoch gewählt werden, daß es in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff zu einer Phasentrennung kommt und/oder daß die hiermit hergestellten erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge zu hart und spröde werden. Im allgemeinen sollen daher 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs, an Stammlack (C) nicht überschritten werden. Der Fachmann kann daher den

20  
25

jeweils optimalen Anteil aufgrund seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche bestimmen.

Ein weiteres Beispiel für einen geeigneten zusätzlichen Bestandteil ist die  
5 sogenannte Additivlösung (D). Sie ist vorzugsweise aromatenfrei.

Die Additivlösung (D) enthält mindestens eine ethylenisch ungesättigte Verbindung (d1), welche mindestens eine Epoxidgruppe aufweist. Ein Beispiel einer geeigneten Verbindung (d1) ist Glycidyl(meth)acrylat.

10

Des weiteren enthält sie als Komponente (d2) mindestens ein Silan (B3) mit mindestens einer nicht hydrolysierbaren Gruppe R, welche mindestens eine Epoxidgruppe aufweist. Ein Beispiel einer geeigneten Verbindung (d2) ist 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GLYMO).

15

Nicht zuletzt enthält sie mindestens ein Addukt (d3) mindestens eines Silans (B3) mit mindestens einer nicht hydrolysierbaren Gruppe R, welche mindestens eine Aminogruppe aufweist, und mindestens einem cyclischen ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid. Ein Beispiel für ein geeignetes Silan (B1) ist 3-Aminopropyltriethoxysilan. Beispiele für geeignete Dicarbonsäureanhydride sind  
20 Maleinsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid.

In der Additivlösung sind die Komponenten (d1), (d2) und (d3) in einem Gewichtsverhältnis von (1 bis 10) : (1 bis 30) : 1, insbesondere (2 bis 6) : (10 bis  
25 20) : 1 enthalten. Vorzugsweise liegt der Festkörpergehalt der Additivlösung (D) unter 80 Gew.-%, vorzugsweise unter 60 Gew.-% und insbesondere unter 50 Gew.-%.

Sofern sie mit verwendet wird, kann der Anteil der Additivlösung (D) an dem  
30 erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff breit variieren. Der Fachmann kann den

jeweils optimalen Anteil aufgrund seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche bestimmen.

Weitere Beispiele für geeignete zusätzliche Bestandteile sind Lösemittel (E),  
5 vorzugsweise aromatenfreie Lösemittel (E). Sie sind in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff insbesondere dann in größeren Mengen enthalten, wenn besonders dünne erfindungsgemäße Sol-Gel-Überzüge, vorzugsweise mit einer Trockenfilm-Schichtdicke  $< 5 \mu\text{m}$ , hergestellt werden sollen. Hierbei kann der Gehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs an geeignetem Lösemittel (E),  
10 jeweils bezogen auf den Beschichtungsstoff, bis zu 94, bevorzugt bis zu 90, besonders bevorzugt bis zu 80 und insbesondere bis zu 70 Gew.-% betragen. Beispiele geeigneter Lösemittel (E) sind die vorstehend genannten niederen Alkohole, insbesondere Ethanol, oder Glykolether wie Ethylglykol oder Butylglykol, von denen Ethanol ganz besonders bevorzugt verwendet wird.

15

Weitere Beispiele für geeignete zusätzliche Bestandteile sind übliche und bekannte Lackadditive (F). Gut geeignet sind alle Lackadditive (F), welche das Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge, insbesondere deren optische Eigenschaften (Appearance) und Kratzfestigkeit, nicht nachteilig  
20 beeinflussen, sondern in vorteilhafter Weise variieren und verbessern.

Beispiele besonders gut geeigneter Lackadditive (F) sind

- UV-Absorber;
- 25 - Radikalfänger;
- Katalysatoren für die Vernetzung;
- 30 - Slipadditive;



- Polymerisationsinhibitoren;
- Entschäumer;
- 5 - Antikochermittel, bei denen der gezielte Einsatz kleinerer Mengen aromatischer Lösemittel von Nutzen sein kann;
- Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole, Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonsäuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfonsäuren von alkoxylierten Alkanolen, Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen;
- 10 - Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polurethane;
- Haftvermittler;
- 20 - Verlaufmittel;
- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- 25 - Flammenschutzmittel oder
- rheologiesteuernde Additive wie die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008
- 30 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie

Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und  
Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des  
Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische  
Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie  
5 Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure,  
Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder  
Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder  
hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate.

- 10 Weitere Beispiele geeigneter Additive (F) werden in dem Lehrbuch „Lackadditive“  
von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff weist einen Festkörpergehalt von bis zu  
80, vorzugsweise bis zu 60, besonders bevorzugt bis zu 40 und insbesondere bis zu  
15 20 Gew.-% auf. Sollen besonders dünne erfindungsgemäße Sol-Gel-Überzüge, d.h.  
Überzüge einer Stärke  $< 5 \mu\text{m}$  hergestellt werden, empfiehlt es sich, einen  
Festkörpergehalt von weniger als 20 Gew.-% zu wählen. Ganz besonders  
bevorzugt werden hierbei Festkörpergehalte von 5 bis 15 und insbesondere 7 bis  
12 Gew.-% angewandt.

20

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs weist keine  
Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch  
Vermischen seiner wesentlichen Bestandteile (A) und (B) sowie gegebenenfalls  
mindestens eines geeigneten zusätzlichen Bestandteils (C), (D), (E) und/oder (F) in  
25 üblichen und bekannten Mischaggregaten wie Dissolvern. Die Bestandteile können  
hierbei in beliebiger Weise miteinander vermischt werden. Beispielsweise können  
sie auf einmal in das Mischaggregat eingefüllt und miteinander vermischt werden.  
Oder aber das Sol (B) wird vorgelegt und dann werden die übrigen Bestandteile  
nacheinander einzelnen zugeben. Hierbei hat es sich bewährt, den Stammlack (B) –  
30 sofern verwendet – vor der Acrylatcopolymerisationslösung (A) zuzusetzen. Wird ein

Lösemittel (E) verwendet, wird es vorteilhafterweise nach der Zugabe des Stammlacks (B) – sofern verwendet - und vor der Zugabe des Bestandteils (A) und ggf. (D) zugesetzt. Werden Lackadditive (F) verwendet, werden sie vorteilhafterweise nach der Zugabe des Stammlacks (B) – sofern verwendet - und vor der Zugabe des Bestandteils (A) hinzugegeben. Werden Lösemittel (E) und Lackadditive (F) verwendet, werden die Lackadditive (F) vorzugsweise vor der Zugabe der Lösemittel (E) zugesetzt.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe sind hervorragend für die Herstellung der erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge, insbesondere Sol-Gel-Klarlacke, geeignet.

Erfindungsgemäß kann mit ihnen jedes denkbare Substrat beschichtet werden. Beispielsweise seien Substrate aus Metall, Kunststoff, Glas, Holz oder Keramik genannt. Diese Substrate können mit einer Grundierung versehen sein. Im Falle von Kunststoff kann es sich um eine sogenannte Hydro-Grundierung handeln. Im Falle von Metall kann das Substrat auch einer Oberflächenbehandlung, beispielsweise einer Galvanisierung oder einer Phosphatierung oder Eloxierung, unterzogen worden sein. Des weiteren kann auf dem Metallsubstrat ein Elektrotauchlack und ein Füller als Grundierung vorhanden sein.

Die Applikation der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern es können die üblichen Applikationsmethoden wie Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen angewandt werden. Dabei können die Substrate ebenso wie die Applikationseinrichtungen bewegt werden oder ruhen.

Nach ihrer Applikation werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe gehärtet, wodurch die erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge resultieren. Vor der Härtung kann gegebenenfalls noch eine Vortrocknung erfolgen. Auch hierfür

können die üblichen und bekannten Verfahren und Vorrichtungen wie Umluftöfen angewandt werden. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe mit mittlerer IR-Strahlung zu härten. Hierdurch wird es möglich, nur Teile von Substraten oder ein- oder  
5 mehrschichtigen Lackierungen an beschädigten oder an besonders exponierten Stellen gezielt zu beschichten und kratzfest auszurüsten, ohne daß dabei die übrigen Teile durch thermische Belastung in Mitleidenschaft gezogen werden. Dies macht die Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe in der Autoreparaturlackierung möglich. Da hierbei außerdem die Menge des  
10 erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs auf ein Minimum beschränkt werden kann, ist seine Verwendung auch besonders wirtschaftlich.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe können direkt auf die Substrate appliziert werden, um hierauf nach dem Aushärten einen kratzfesten  
15 erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzug zu bilden. In dieser Weise können Substrate, wie sie üblicherweise für die Herstellung von Fahrzeugen verwendet werden, von sonstigen Bauteilen und Gerätschaften, wie Radiatoren, Coils oder Container, oder von Möbeln kratzfest ausgerüstet werden.

20 Die besonderen Vorteile der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe treten indes besonders offen zutage, wenn sie für die Beschichtung von einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierungen mit den erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzügen verwendet werden. Hierbei erweist es sich als besonders vorteilhaft, daß die einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierungen vollständig ausgehärtet sein  
25 können.

Demgemäß eignen sich die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe für die Beschichtung einschichtiger oder mehrschichtiger Lackierungen, wie sie auf den Gebieten der Automobilerstlackierung, der Autoreparaturlackierung, der

industriellen Lackierung, inklusive Coil Coating und Container Coating, der Kunststofflackierung und der Möbellackierung üblich und bekannt sind.

Beispiele einschichtiger Lackierungen dieser Art sind die von der  
5 Automobilerstlackierung her bekannten Uni-Decklacke, welche Bindemittel, Vernetzungsmittel und effekt- und/oder farbgebende Pigmente enthalten.

Beispiele für mehrschichtige Lackierungen sind die Lackierungen, welche einen  
effekt-und/oder farbgebenden Basislack, insbesondere einen Wasserbasislack, und  
10 einen Klarlack enthalten und im Rahmen der Automobilerstlackierung nach dem Naß-in-naß-Verfahren, wie es beispielsweise in den Patentschriften US-A-3,639,147, DE-A-3 3 33 072, DE-A-38 14 853, GB-A-2 012 191, US-A-3,953,644, EP-A-0 260 447, DE-A-39 03 804, EP-A-0 320 552, DE-A-36 28 124, US-A-4,719,132, EP-A-0 297 576, EP-A-0 069 936, EP-A-0  
15 089 497, EP-A-0 195 931, EP-A-0 228 003, EP-A-0 038 127 und DE-A-28 18 100 beschrieben wird, oder im Rahmen der Autoreparaturlackierung erzeugt werden. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe sind insbesondere für Beschichtung von mehrschichtigen Lackierungen dieser Art besonders hervorragend geeignet.

20

Beispiele geeigneter Wasserbasislacke sowie der entsprechenden mehrschichtigen Lackierungen sind aus den Patentschriften EP-A-0 089 497, EP-A-0 256 540, EP-A-0 260 447, EP-A-0 297 576, WO 96/12747, EP-A-0 523 610, EP-A-0 228 003, EP-A-0 397 806, EP-A-0 574 417, EP-A-0 531 510, EP-A-0 581 211, EP-A-0  
25 708 788, EP-A-0 593 454, DE-A-43 28 092, EP-A-0 299 148, EP-A-0 394 737, EP-A-0 590 484, EP-A-0 234 362, EP-A-0 234 361, EP-A-0 543 817, WO 95/14721, EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419, EP-A-0 649 865, EP-A-0 536 712, EP-A-0 596 460, EP-A-0 596 461, EP-A-0 584 818, EP-A-0 669 356, EP-A-0 634 431, EP-A-0 678 536, EP-A-0 354 261, EP-A-0 424 705,  
30 WO 97/49745, WO 97/49747 oder EP-A-0 401 565 bekannt.

Beispiele geeigneter Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke sind beispielsweise aus den Patentschriften DE-A-42 04 518, US-A-5,474,811, US-A-5,356,669, US-A-5,605,965, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, EP-A-0 594 068, EP-A-0 594 071, EP-A-0 594 142, EP-A-0 604 992, WO 94/22969, EP-A-0 596 460 oder WO 92/22615 bekannt.

Einkomponenten(1K)-Klarlacke enthalten bekanntermaßen hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und Vernetzungsmittel wie blockierte Polyisocyanate, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine und/oder Aminoplastharze. In einer weiteren Variante enthalten sie als Bindemittel Polymere mit seitenständigen Carbamat- und/oder Allophanatgruppen und gegebenenfalls carbamat- und/oder allophanatmodifizierten Aminoplastharzen als Vernetzungsmittel.

15

Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke enthalten als wesentliche Bestandteile bekanntermaßen hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und Polyisocyanate als Vernetzungsmittel, welche bis zu ihrer Verwendung getrennt gelagert werden.

20

Beispiele geeigneter Pulverklarlacke sind beispielsweise aus der deutschen Patentschrift DE-A-42 22 194 oder der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, „Pulverlacke“, 1990 bekannt.

Pulverklarlacke enthalten als wesentliche Bestandteile bekanntermaßen epoxidgruppenhaltige Bindemittel und Polycarbonsäuren als Vernetzungsmittel.

Beispiele geeigneter Pulverslurry-Klarlacke sind beispielsweise aus der US-Patentschrift US-A-4,268,542 und den deutschen Patentanmeldungen DE-A-195



18 392.4 und DE-A-196 13 547 bekannt oder werden in der nicht  
vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE-A-198 14 471.7 beschrieben.

Pulverslurry-Klarlacke enthalten bekanntermaßen Pulverklarlacke in einem  
5 wäßrigen Medium dispergiert.

UV-härtbare Klarlacke gehen beispielsweise aus den Patentschriften EP-A-0 540  
884, EP-A- 0 568 967 oder US-A-4,675,234 hervor.

10 Sie enthalten bekanntermaßen mit aktinischem Licht und/oder Elektronenstrahlung  
härtbare niedermolekulare, oligomere und/oder polymere Verbindungen,  
vorzugsweise strahlenhärtbare Bindemittel, insbesondere auf Basis ethylenisch  
ungesättigter Präpolymerer und/oder ethylenisch ungesättigter Oligomerer,  
gegebenenfalls einen oder mehrere Reaktivverdünner sowie gegebenenfalls einen  
15 oder mehrere Photoinitiatoren. Beispiele geeigneter strahlenhärtbarer Bindemittel  
sind (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylcopolymere, Polyetheracrylate,  
Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate,  
Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden  
Methacrylate. Bevorzugt werden Bindemittel eingesetzt, die frei von aromatischen  
20 Struktureinheiten sind.

Es können indes auch mehrschichtige Klarlackschichten angewandt werden wie  
etwa eine Klarlackschicht auf der Basis von hydroxylgruppenhaltigen Bindemitteln  
und blockierten Polyisocyanaten und Aminoplasten als Vernetzungsmittel, die der  
25 Wasserbasislackschicht unmittelbar aufliegt und über der sich eine weitere  
Klarlackschicht auf der Basis von carbamat- und/oder allophanatgruppenhaltigen  
Bindemitteln und Aminoplasten als Vernetzungsmittel befindet.

In erfindungsgemäßer Verfahrensweise werden die ein- oder mehrschichtigen  
30 Lackierungen, insbesondere die Klarlacke, vor der Applikation des

erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs ausgehärtet. Dies stellt einen weiteren besonderen Vorteil des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs und des Verfahrens dar, weil die üblicherweise im Betrieb angewandten Lackierverfahren- und -vorrichtungen nicht abgewandelt werden müssen; nach der Durchführung  
5 eines üblichen und bekannten Verfahrens muß - im wesentlichen unabhängig hiervon - lediglich ein weiterer Lackierschritt ausgeführt werden.

Hierbei erweist es sich als weiterer besonderer Vorteil, daß im wesentlichen alle üblicherweise verwendeten Klarlackschichten mit dem erfindungsgemäßen  
10 Beschichtungsstoff beschichtet werden können.

Die erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge, welche aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen vorzugsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, zeichnen sich durch eine hervorragende Kratzfestigkeit bei sehr  
15 guter Haftung, auch nach der Belastung mit Schweißwasser, aus. Auch die Appearance ist sehr gut. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich daher insbesondere für die Lackierung von Fahrzeugkarosserien, insbesondere von Automobilkarosserien, mit Mehrschichtlackierungen, die industrielle Lackierung, inklusive Container Coatings, die Kunststofflackierung und die Möbellackierung.

20

## Beispiele

### Herstellbeispiel 1

#### 25 **Die Herstellung eines Acrylatcopolymerisats zur Modifikation des Sol-Gel-Klarlacks**

In einem geeigneten Rührkessel mit Rückflußkühler und Rühren wurden 39 Teile Ethoxyethylpropionat vorgelegt und auf 130 °C erhitzt. In einem ersten  
30 Monomerzulaufgefäß wurden 9,598 Teile Butylmethacrylat, 7,708 Teile

Methylmethacrylat, 8,003 Teile Styrol, 4,253 Teile Methacrylester 13.0 (Methacrylsäureester mit einem langen Alkylrest im Esterteil) und 9,096 Teile Hydroxyethylacrylat vorgemischt. In einem zweiten Monomerzulaufgefäß wurden 3,810 Teile Hydroxyethylacrylat, 1,831 Teile Acrylsäure und 0,916 Teile

5 Ethoxyethylpropionat vorgelegt. In einen Initiatorzulaufgefäß wurden 3,692 Teile Peroxid TBPEH (tert.-Butylperethylhexanoat) und 6,025 Teile Ethoxyethylpropionat vorgelegt. Der Inhalt des ersten Monomerzulaufgefäßes wurde während vier Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Nach zwei Stunden und 30 Minuten nach dem Beginn des ersten Monomerzulaufs wurde mit

10 dem zweiten Monomerzulauf begonnen. Zu diesem Zweck wurde der Inhalt des zweiten Monomerzulaufgefäßes während einer Stunde und 30 Minuten gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Der Inhalt des Initiatorzulaufgefäßes wurde während vier Stunden und 30 Minuten gleichmäßig in den Reaktor dosiert, wobei mit dem Initiatorzulauf fünf Minuten vor dem ersten Monomerzulauf begonnen

15 wurde. Nach dem Zuläufen wurde die resultierende Reaktionsmischung während zwei Stunden bei 130 °C polymerisiert bis ein Originalviskosität von 2,2 dPas, ein Festkörpergehalt von 50 Gew.-% (15 Minuten/180 °C) und eine Säurezahlen von 30 mg KOH/g erreicht waren. Hiernach wurde das Ethoxyethylpropionat im Vakuum bei 100 °C abdestilliert, bis ein Festkörpergehalt von 81 Gew.-% erreicht

20 war. Die resultierende Reaktionsmischung wurde auf 80 °C abgekühlt und mit Butylglykol und Ethoxyethylpropionat (Gewichtsverhältnis 5 : 1) auf einen Festkörpergehalt von 75 Gew.-% eingestellt.

Für die Herstellung des erfindungsgemäßen Sol-Gel-Klarlacks wurde die Lösung

25 des Acrylatcopolymerisats mit Butylglykol auf einen Festkörpergehalt von 20 Gew.-% eingestellt, und es resultierte die Lösung zur organischen Modifikation.

## Herstellbeispiel 2

### 30 Die Herstellung des erfindungsgemäß zu verwendenden Sols 1

In einem geeigneten Reaktionsgefäß wurde eine Mischung aus 49,8 Teilen Aluminium-tri-sec-butylat, 71,2 Teilen Methyltriethoxysilan und 29,6 Teilen Dimethyldiethoxysilan bei 25 °C vorgelegt. Zu der Mischung wurden 19,6 Teile  
5 Acetessigsäureethylester derart zudosiert, daß die Temperatur des Reaktionsgemischs 25 °C nicht überschritt. Nach der Zugabe wurde die Temperatur des Reaktionsgemischs auf 40 °C erhöht und während 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde der Ansatz auf 25 °C abgekühlt, wonach 44 Teile Glycidylxypropyltrimethoxysilan (GLYMO) zudosiert wurden.  
10 Hiernach wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden während 2,5 Stunden 52,2 Teile 0,1 N Salzsäure zur Vorlage zudosiert. Nach der Zugabe wurde die resultierende Reaktionsmischung während 24 Stunden bei Raumtemperatur gealtert. Der experimentell ermittelte Festkörpergehalt betrug 34,9 Gew.-% (15 Minuten/180 °C). Die Viskosität (original; ermittelt mit einem  
15 Platte/Kegel-Viskosimeter) lag bei einem Schergefälle  $D = 103 \text{ s}^{-1}$  bei 5 mPas. Der pH-Wert lag bei 3,9. Bis zu seiner Verwendung zur Herstellung des erfindungsgemäßen Sol-Gel-Klarlacks wurde das Sol bei -18 °C gelagert.

### Herstellbeispiel 3

20

#### Die Herstellung des erfindungsgemäß zu verwendenden Sols 2

In einem geeigneten Reaktionsgefäß wurde eine Mischung aus 49,8 Teilen Aluminium-tri-sec-butylat, 89 Teilen Methyltriethoxysilan und 14,8 Teilen  
25 Dimethyldiethoxysilan bei 25 °C vorgelegt. Zu der Mischung wurden 19,6 Teile Acetessigsäureethylester derart zudosiert, daß die Temperatur des Reaktionsgemischs 25 °C nicht überschritt. Nach der Zugabe wurde die Temperatur des Reaktionsgemischs auf 40 °C erhöht und während 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde der Ansatz auf 25 °C abgekühlt,  
30 wonach 44 Teile Glycidylxypropyltrimethoxysilan (GLYMO) zudosiert wurden.

Hiernach wurde das Reaktionsgemisch auf 0 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden während 2,5 Stunden 52,2 Teile 0,1 N Salzsäure zur Vorlage zudosiert. Nach der Zugabe wurde die resultierende Reaktionsmischung während 24 Stunden bei Raumtemperatur gealtert. Der experimentell ermittelte Festkörpergehalt betrug  
5 34,3 Gew.-% (15 Minuten/180 °C). Die Viskosität (original; ermittelt mit einem Platte/Kegel-Viskosimeter) lag bei einem Schergefälle  $D = 103 \text{ s}^{-1}$  bei 5 mPas. Der pH-Wert lag bei 3,8. Bis zu seiner Verwendung zur Herstellung des erfindungsgemäßen Sol-Gel-Klarlacks wurde das Sol bei -18 °C gelagert.

## 10 Beispiel 1

### Die Herstellung des erfindungsgemäßen Sol-Gel-Klarlacks 1

Der Sol-Gel-Klarlack 1 wurde erhalten, indem man 58,6 Teile des Sols 1 gemäß  
15 Herstellbeispiel 2 vorlegte und hierzu nacheinander, 0,4 Teile BYK® 301 (handelsübliches Verlaufmittel der Firma Byk Chemie), 150 Teile Ethanol, 20 Teile der Lösung zur organischen Modifikation gemäß Herstellbeispiel 1, 0,43 Teile Tinuvin® 400 und 0,29 Teile Tinuvin® 123 (beides handelsübliche Lichtschutzmittel der Firma Ciba Specialty Chemicals, Inc.) unter Rühren  
20 hinzugab und die Bestandteile miteinander vermischte. Es resultierte der erfindungsgemäße Sol-Gel-Klarlack 1 mit einem Festkörpergehalt von 10,6 Gew.-%.

## Beispiel 2

25

### Die Herstellung des erfindungsgemäßen Sol-Gel-Klarlacks 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, nur daß anstelle des Sols 1 gemäß Herstellbeispiel 2 59,8 Teile des Sols 2 gemäß Herstellbeispiel 3 verwendet wurden. Es resultierte

der erfindungsgemäße Sol-Gel-Klarlack 2 mit einem Festkörpergehalt von 10,6 Gew.-%.

### **Beispiel 3**

5

#### **Die Herstellung des erfindungsgemäßen Sol-Gel-Klarlacks 3**

Beispiel 1 wurde wiederholt, nur daß anstelle von 20 Teilen der Lösung zur organischen Modifikation gemäß Herstellbeispiel 1 30 Teile verwendet wurden. Es  
10 resultierte der erfindungsgemäße Sol-Gel-Klarlack 3 mit einem Festkörpergehalt von 11 Gew.-%.

### **Beispiele 4 bis 6**

#### **15 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge 1 bis 3 auf einer mehrschichtigen Lackierung**

##### **1. Die Herstellung der Prüftafeln der Beispiele 4 bis 6**

20 Für das Beispiel 4 wurde zur Herstellung des erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzugs 1 der erfindungsgemäße Sol-Gel-Klarlack 1 gemäß Beispiel 1 verwendet.

Für das Beispiel 5 wurde zur Herstellung des erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzugs 2 der erfindungsgemäße Sol-Gel-Klarlack 2 gemäß Beispiel 2 verwendet.

25

Für das Beispiel 6 wurde zur Herstellung des erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzugs 3 der erfindungsgemäße Sol-Gel-Klarlack 3 gemäß Beispiel 3 verwendet.

Die Prüftafeln der Beispiele 4 bis 6 mit den erfindungsgemäßen Sol-Gel-  
30 Überzügen 1 bis 3 wurden nach der folgenden allgemeinen Vorschrift hergestellt:



Auf mit einem handelsüblichen Elektrotauchlack kathodisch beschichteten  
Stahltafeln (Elektrotauchlackierung mit einer Schichtdicke von 18 - 22  $\mu\text{m}$ ) wurde  
mit einer Becherpistole zunächst ein handelsüblicher Füller von BASF Coatings  
5 AG appliziert und eingebrannt. Es resultierte eine Füllerschicht mit einer  
Schichtdicke von 35 bis 40  $\mu\text{m}$ . Anschließend wurde auf den Füller in gleicher  
Weise ein handelsüblicher schwarzer Unibasislack der Firma BASF Coatings AG  
appliziert und während 10 min bei 80 °C vorgetrocknet. Nach dem Kühlen der  
Tafeln wurde ein Schicht aus einem handelsüblichen Zweikomponenten(2K)-  
10 Klarlack (FF98-0015 der Firma BASF Coatings AG) aufgetragen und während 10  
min bei 50 °C vorgetrocknet und anschließend während 45 min bei 140 °C  
zusammen mit dem Basislack vernetzt. Es resultierten eine Basislacksschicht einer  
Stärke von 15  $\mu\text{m}$  und eine Klarlacksschicht einer Stärke von 44  $\mu\text{m}$ . Der schwarze  
Unibasislack wurde gewählt, weil man an den entsprechenden Prüftafeln die  
15 Bildung von Kratzer am besten beobachten konnte.

Nach dem Abkühlen wurden die erfindungsgemäßen Sol-Gel-Klarlacke 1 bis 3  
gemäß den Beispielen 1 bis 3 appliziert, so daß nach dem Aushärten mit mittlerer  
IR-Strahlung (Abstand des Strahlers von der Oberfläche 18 cm; Strahler: Modul  
20 Infrarotstrahler MMS 2000 der Firma Haraeus; Dauer: 5 min; Temperatur: 140°C,  
gemessen mit einem Thermofühler auf der Rückseite der Prüftafeln) die  
erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge 1 bis 3 einer Stärke von jeweils 4,5  $\mu\text{m}$   
resultierten.

## 25    2.    Die Prüfung der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Sol-Gel- Überzüge 1 bis 3

Für die Prüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen  
Sol-Gel-Überzüge 1 bis 3 wurden die vorstehend beschriebenen Prüftafeln  
30 verwendet.

## 2.1 Die Haftung der Sol-Gel-Überzüge 1 bis 3

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Gülterschnitttests und die hierbei erhaltenen Ergebnisse.

**Tabelle 1: Haftfestigkeit des erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzugs**

10	Testmethoden	Beispiele		
		4	5	6
15	Gitterschnitt nach DIN 53151 (2 mm) [Note 0 bis 5]	0	0	0
	Gitterschnitt nach 240 Stunden Belastung mit SKK	0	0	0
20	und Regeneration von			
	1 Stunde	0	0	0
	3 Stunden	0	0	0
	6 Stunden	0	0	0
	24 Stunden	0	0	0
25				

[Note 0 bis 5]: 0 = bester Wert; 5 = schlechtester Wert

SKK = Schwitzwasserkonstantklima nach DIN 50017

Obwohl der Klarlack vor seiner Überschichtung mit den Sol-Gel-Klarlacken 1 bis 3 vollständig eingebrannt worden war, erfolgte keine Enthftung des Sol-Gel-Überzüge 1 bis 3.

5    **2.2    Die Kratzfestigkeit der Sol-Gel-Überzüge 1 bis 3 nach dem Bürstentest**

Für diesen Test wurden die Prüftafeln nach Applikation der Lacke 2 Wochen bei Raumtemperatur gelagert, bevor die Prüfung durchgeführt wurde.

10

Die Kratzfestigkeit des Sol-Gel-Überzugs auf den Prüftafeln wurde mit Hilfe des in Fig. 2 auf Seite 28 des Artikels von P. Betz und A. Bartelt, Progress in Organic Coatings, 22 (1993), Seiten 27 - 37, beschriebenen BASF-Bürstentests, der allerdings bezüglich des verwendeten Gewichts (2000 g statt der dort genannten  
15    280 g) abgewandelt wurde, folgendermaßen beurteilt:

Bei dem Test wurde die Lackoberfläche mit einem Siebgewebe, welches mit einer Masse belastet wurde, geschädigt. Das Siebgewebe und die Lackoberfläche wurden mit einer Waschmittel-Lösung reichlich benetzt. Die Prüftafel wurde  
20    mittels eines Motorantriebs in Hubbewegungen unter dem Siebgewebe vor- und zurückgeschoben.

Der Prüfkörper war mit Nylon-Siebgewebe (Nr. 11, 31 µm Maschenweite, Tg 50 °C) bespanntes Radiergummi (4,5 x 2,0 cm, breite Seite senkrecht zur Kratz-  
25    richtung). Das Auflagegewicht beträgt 2000 g.

Vor jeder Prüfung wurde das Siebgewebe erneuert, dabei war die Laufrichtung der Gewebemaschen parallel zur Kratzrichtung. Mit einer Pipette wurde ca. 1 ml einer frisch aufgerührten 0,25%igen Persil-Lösung vor dem Radiergummi aufgebracht.  
30    Die Umdrehungszahl des Motors wurde so eingestellt, daß in einer Zeit von 80 s

80 Doppelhübe ausgeführt wurden. Nach der Prüfung wurde die verbleibende Waschflüssigkeit mit kaltem Leitungswasser abgespült und die Prüftafel mit Druckluft trockengeblasen.

- 5 Hierbei zeigte es sich, daß die erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge 1 bis 3 überhaupt nicht zerkratzt waren.

#### **2.4 Die Kratzfestigkeit gegenüber Stahlwolle**

- 10 Die Sol-Gel-Überzüge 1 bis 3 wurden 10 Doppelhüben mit Stahlwolle bei einem Auflagegewicht von 800 g ausgesetzt. Die Kratzfestigkeit wurde anhand der eingetretenen Beschädigung visuell beurteilt und benotet (Noten 1 bis 6: 1 = sehr gut; 2 = gut; 3 = befriedigend; 4 = ausreichend; 5 = mangelhaft; 6 = ungenügend).

- 15 Die Sol-Gel-Überzüge 1 und 2 erreichten beide die Note 1.

Der Sol-Gel-Überzug 3 erreichte die Note 1 bis 2.

- Dies belegt erneut die außerordentlich hohe Kratzfestigkeit der erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge.
- 20

#### **2.5 Die Gleitfähigkeit (Slip) der erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge 1 bis 3**

- 25 Der Oberflächen-Slip wurde mit Hilfe des Slipmeßgeräts MOD 9505AE -SERIAL 7035-0689-2 der Firma ALTEK, P.O. Box 1128, Torrington, Connecticut 06790, USA, gemessen. Hierbei wurde mit einer konstanten Kraft ein mit drei Halbkugeln versehenes Gewicht über die Oberfläche der Prüftafeln gezogen. Der hierbei auftretende Reibungswiderstand wurde mit Hilfe eines x/y-Plotters als
- 30 dimensionslose Größe graphisch dargestellt. Die Höhe des hierbei resultierenden

Peaks ist ein relatives Maß für die Gleitfähigkeit der betreffenden Oberfläche: je geringer die Höhe, desto gleitfähiger die Oberfläche.

Bei diesem Test wies der Sol-Gel-Überzug 1 eine relative Peakhöhe von 0,045, der Sol-Gel-Überzug 2 eine solche von 0,113 und der Sol-Gel-Überzug 3 eine solche von 0,037 auf. Zum Vergleich wies der für die Herstellung der mehrschichtigen Lackierung verwendete handelsübliche Zweikomponenten(2K)-Klarlack (FF98-0015 der Firma BASF Coatings AG) eine relative Peakhöhe von 0,05 auf. Somit entsprach die Gleitfähigkeit der erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge derjenigen handelsüblicher Klarlacke bzw. übertraf diese sogar.

## 2.6 Die Chemikalienbeständigkeit nach dem MB-Gradientenofen-Test

Bei dem dem Fachmann gutbekannten MB-Gradientenofen-Test wurden die Prüftafeln der Beispiele 4 bis 6 definiert der Schädigung durch Schwefelsäure, Wasser, Pankreatin und Baumharz ausgesetzt. Hierzu wurden die Probesubstanzen im Abstand von je einer Segmentbreite (Einstellung des Gradienten auf 30 - 75°C [1°C pro Heizsegment]) aufgetragen. Nach einer Lagerung von 72 Stunden im Normklima 23°C wurden die Prüftafeln auf einem Gradientenofen (z.B. Typ: 2615 Fa. BYK-Gardner) während 30 min belastet. Ermittelt wurde die Temperatur, bei der die erste sichtbare Veränderung auftrat.

Die Versuchsergebnisse finden sich in der Tabelle 2.

**Tabelle 2: Chemikalienbeständigkeit nach dem MB-Gradientenofen-Test**

**Prüfsubstanz**

**1. Markierung bei °C:**

**Beispiele**

**4**

**5**

**6**

---

	Schwefelsäure 1%-ig	40	45	43
5				
	Wasser dest.	> 75	> 75	> 75
	Pankreatin	53	52	45
10	Baumharz	> 75	> 75	> 75

---

Die Ergebnisse des MB-Gradientenofen-Tests untermauern die hohe  
 15 Chemikalienbeständigkeit der erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge 1 bis 3.

## 2.7 Steinschlagtest

Der der Fachwelt bekannte Steinschlagtest unter Multi-Stoßbelastung (2x500  
 20 Gramm/2 bar) der Firma AUDI AG lieferte in allen Fällen einen Kennwert von 3  
 und einen Rostgrad von 2. Demnach erwiesen sich die erfindungsgemäßen Sol-  
 Gel-Überzüge 1 bis 3 zusammen mit den mehrschichtigen Lackierungen als  
 ausreichend stabil gegenüber Steinschlag.

## 25 2.8 Erichsentiefung

Die Erichsentiefung nach DIN EN ISO 1520: 1995-04 lag bei den Beispielen 4  
 und 5 bei 4 mm und bei Beispiel 6 bei 3,6 mm.

## 30 2.9 Appearance



### 2.6.1 Visuelle Beurteilung

Der optische Gesamteindruck der Prüftafeln der Beispiele 4 bis 6 wurde visuell  
5 beurteilt; in allen Fällen war er sehr gut.

### 2.9.2 Glanz und Haze

Glanz und Haze der Prüftafeln der Beispiele 4 bis 6 wurden vor und nach der  
10 Belastung mit dem Schwitzwasserkonstantklima (SKK) nach DIN 50017  
reflektometrisch unter einem Winkel von 20° mit einem Reflektometer der Firma  
BYK gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse finden sich in der Tabelle 3.

15 **Tabelle 3: Glanz und Haze der Mehrschichtlackierungen der Beispiele 4  
bis 6 mit den erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge 1 bis 3**

Beispiele Nr.	Glanz / Haze	
	Vor Belastung	Nach SKK-Belastung
20		
	4	75 / 6                      75 / 8
	5	75 / 6                      75 / 7
25	6	77 / 6                      77 / 7

Die erfindungsgemäßen Sol-Gel-Überzüge entsprachen damit auch in dieser  
Hinsicht den Anforderungen der Praxis.

**Patentansprüche**

1. Sol-Gel-Beschichtungsstoff, enthaltend

5 (A) eine Acrylatcopolymerisatlösung, enthaltend mindestens ein Acrylatcopolymerisat (A1), herstellbar durch Copolymerisation von mindestens den folgenden Monomeren:

10 a1) mindestens ein im wesentlichen säuregruppenfreier (Meth)acrylsäureester,

a2) mindestens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen säuregruppenfrei ist, und

15 a3) mindestens ein mindestens eine Säuregruppe, die in die entsprechende Säureaniongruppe überführbar ist, pro Molekül tragendes ethylenisch ungesättigtes Monomer;

20 (B) ein Sol, herstellbar durch Hydrolyse, Kondensation und Komplexierung

B1) mindestens einer hydrolysierbaren Metallverbindung der allgemeinen Formel I

25

$\text{MR}_n \text{ (I)}$ ,

worin die Variablen und der Index die folgende Bedeutung haben:

30

M = Aluminium, Titan oder Zirkonium,

5 R = hydrolysierbare Gruppen, Hydroxygruppen  
und nicht hydrolysierbare Gruppen, mit der  
Maßgabe, daß mindestens eine, vorzugsweise  
mindestens zwei, hydrolysierbare Gruppe(n)  
vorhanden ist oder sind, und

10 n = 3 oder 4;

10

B2) mindestens eines hydrolysierbaren Silans der allgemeinen  
Formel II



15

worin die Variablen  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  die folgende Bedeutung  
haben:

$\text{R}^1$  = Alkyl- und/oder Cycloalkylreste und

20

$\text{R}^2$  = Alkoxy- und/oder Cycloalkoxyreste;

und

25

B3) mindestens eines hydrolysierbaren Silans der allgemeinen  
Formel III



worin die Variable R die vorstehend angegebene Bedeutung hat;

mit der Maßgabe, daß es sich bei dem Silan (B3) nicht um ein Silan (B2) gemäß der allgemeinen Formel II handelt,

und

(C) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Beschichtungsstoffs, eines Stammlacks, herstellbar durch Hydrolyse und Kondensation mindestens eines hydrolysierbaren Silans (B3) der allgemeinen Formel III.

2. Der Sol-Gel-Beschichtungsstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest  $R^1$  für Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl- und/oder Cyclohexylgruppen und der Rest  $R^2$  für Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Isopropoxy-, n-Butoxy-, sec.-Butoxy-, tert.-Butoxy-, Pentyloxy-, Hexyloxy-, Cyclopropyloxy-, Cyclobutyloxy-, Cyclopentyloxy- und/oder Cyclohexyloxygruppen steht.

3. Der Sol-Gel-Beschichtungsstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Silan (B2) zu Silan (B3) bei 1 : 10 bis 1 : 1 und insbesondere 1 : 6 bis 1 : 2 liegt.

25

4. Der Sol-Gel-Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Atomverhältnis von Metall M zu Silizium bei 1 : 10 bis 1 : 1,5 und insbesondere 1 : 6 bis 1 : 2 liegt.

5. Der Sol-Gel-Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß er aromatenfrei ist.
6. Der Sol-Gel-Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er, jeweils bezogen auf seine Gesamtmenge, 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 20 und insbesondere 3 bis 15 Gew.-% der Acrylatcopolymerisationslösung (A) und 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 und insbesondere 15 bis 30 Gew.-% des Sols (B) sowie bis zu 94 Gew.-% mindestens eines geeigneten zusätzlichen Bestandteils enthält.
7. Der Sol-Gel-Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in den allgemeinen Formeln I und II
- die nicht hydrolysierbaren Gruppen R Alkylgruppen, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen; Alkenylgruppen, insbesondere mit 2 bis 4 C-Atomen; Alkynylgruppen, insbesondere mit 2 bis 4 C-Atomen; und/oder Arylgruppen, insbesondere mit 6 bis 10 C-Atomen; und
  - die hydrolysierbaren Gruppen R Wasserstoffatome, Alkoxygruppen, insbesondere mit 1 bis 20 C-Atomen; alkoxysubstituierte Alkoxygruppen mit 3 bis 20 C-Atomen; Acyloxygruppen, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen; Alkylcarbonylgruppen, insbesondere mit 2 bis 6 C-Atomen;
- sind.
8. Der Sol-Gel-Beschichtungsstoff nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß

- die hydrolysierbaren Gruppen R Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, i-Propoxy, n-Butoxy-, sec.-Butoxy-, beta-Methoxy-ethoxy-, Acetoxy-, Propionyloxy und/oder Acetylgruppen und die
  - 5        - die nicht hydrolysierbaren Gruppen R Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- Vinyl-, 1-Propenyl-, 2-Propenyl-, Butenyl-, Acetylenyl-, Propargyl-, Phenyl- und/oder und Naphthylgruppen sind.
9.        Der Sol-Gel-Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch  
10        gekennzeichnet, daß die nicht hydrolysierbaren Gruppen R mindestens eine funktionelle Gruppe, insbesondere mindestens eine Epoxidgruppe, Aminogruppe, olefinisch ungesättigte Gruppe, Mercaptogruppe, und/oder Isocyanatgruppe und/oder deren Umsetzungsprodukte mit weiteren reaktiven Verbindungen, enthalten.
- 15        10.        Der Sol-Gel-Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß zur Komplexbildung organische Verbindungen verwendet werden, welche Chelatliganden bilden.
- 20        11.        Der Sol-Gel-Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um einen Sol-Gel-Klarlack handelt.
- 25        12.        Die Verwendung des Sol-Gel-Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung kratzfester Sol-Gel-Überzüge, insbesondere für einschichtige oder mehrschichtige Lackierungen.
- 30        13.        Die Verwendung des Sol-Gel-Beschichtungsstoffs nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ausgehärtete einschichtige oder mehrschichtige Lackierungen handelt.



14. Die Verwendung des Sol-Gel-Beschichtungsstoffs nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Lackierungen um Fahrzeugerstlackierungen, Fahrzeugreparaturlackierungen, industrielle Lackierungen, inklusive Container Coatings, Kunststofflackierungen und Möbellackierungen handelt.
15. Verfahren zur Herstellung kratzfester Sol-Gel-Überzüge auf einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierungen durch
- (i) Applikation einer einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierung auf einem gegebenenfalls grundierten Substrat,
- (ii) Applikation eines Sol-Gel-Beschichtungsstoffs auf der einschichtigen oder mehrschichtigen Lackierung und
- (iii) Aushärten des Sol-Gel-Beschichtungsstoffs,
- dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei einen Sol-Gel-Beschichtungsstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 verwendet.
16. Das Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man den applizierten Sol-Gel-Beschichtungsstoff durch Bestrahlen mit mittlerer IR-Strahlung aushärtet.
17. Das Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die einschichtige oder mehrschichtige Lackierung vollständig ausgehärtet ist.
18. Das Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 117, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Lackierungen um Automobilerstlackierungen, Autoreparaturlackierungen, industrielle

Lackierungen, inklusive Coil Coatings und Container Coatings, Kunststofflackierungen und Möbellackierungen handelt.

19. Sol-Gel-Überzüge, herstellbar aus einem Sol-Gel-Beschichtungsstoff  
5 gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 und/oder nach dem Verfahren gemäß  
einem der Ansprüche 15 bis 18.

20. Substrate, enthaltend mindestens einen Sol-Gel-Überzug gemäß Anspruch  
19.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08032

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D133/06 C09D183/04 C09D185/00 B05D7/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 18, 3 May 1976 (1976-05-03) Columbus, Ohio, US; abstract no. 123536w, page 94; XP002153878 abstract & JP 50 095388 A (TOA GOSEI CHEM IND CO LTD) 29 July 1975 (1975-07-29) ---	1
E	WO 00 53687 A (HINTZE BRUENING HORST ;BETZ PETER (DE); STUBBE WILFRIED (DE); BASF) 14 September 2000 (2000-09-14) examples -----	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### ° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 November 2000

Date of mailing of the international search report

18/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08032

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 50095388 A	29-07-1975	JP 916405 C JP 52044600 B	15-08-1978 09-11-1977
WO 0053687 A	14-09-2000	DE 19909877 A	07-09-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/08032

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09D133/06 C09D183/04 C09D185/00 B05D7/26		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) IPK 7 C09D B05D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) CHEM ABS Data, EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 18, 3. Mai 1976 (1976-05-03) Columbus, Ohio, US; abstract no. 123536w, Seite 94; XP002153878 Zusammenfassung & JP 50 095388 A (TOA GOSEI CHEM IND CO LTD) 29. Juli 1975 (1975-07-29) ---	1
E	WO 00 53687 A (HINTZE BRUENING HORST ; BETZ PETER (DE); STUBBE WILFRIED (DE); BASF) 14. September 2000 (2000-09-14) Beispiele -----	1-20
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<div><div><p><sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p><p><sup>*A</sup> Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p><p><sup>*E</sup> älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p><p><sup>*L</sup> Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p><p><sup>*O</sup> Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p><p><sup>*P</sup> Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p></div><div><p><sup>*T</sup> Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p><p><sup>*X</sup> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p><p><sup>*Y</sup> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p><p><sup>*&amp;</sup> Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p></div></div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 28. November 2000		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 18/12/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Schueler, D

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern	ales Aktenzeichen
--------	-------------------

PCT/EP 00/08032

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 50095388 A	29-07-1975	JP 916405 C JP 52044600 B	15-08-1978 09-11-1977
-----	-----	-----	-----
WO 0053687 A	14-09-2000	DE 19909877 A	07-09-2000
-----	-----	-----	-----